UEBER

NEUE DERIVATE DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MAX LÖWY

AUS KÖNIGSBERG IN BÖHMEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

UEBER

NEUE DERIVATE DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MAX LÖWY

AUS KÖNIGSBERG IN BÖHMEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0073

SEINEN THEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die Untersuchungen, die seit einigen Jahren am hiesigen Universitätslaboratorium über die von Laurent entdeckte Base, das Amarin, ausgeführt wurden, ergaben recht interessante Resultate, die zur Stütze der von Professor Claus aufgestellten Structurformel wurden.

Während es ziemlich leicht gelingt, Amarinderivate darzustellen, die zwei, drei und vier Alkylreste enthalten, verursacht es grössere Schwierigkeiten, monosubstituirte Amarine darzustellen.

Elbs[1]) war der Erste, der über ein monosubstituirtes Amarin berichtete. Er erhielt in geringer Menge eine Base vom Schmelzpunkt 172—174° C. beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Amarin und Jodmethyl in molekularem Verhältniss und durch Verseifen des entstandenen Jodids. Diese Base sprach er als Methylamarin an; er konnte jedoch wegen Mangel an Substanz diese Angabe nicht durch eine Analyse bestätigen.

Auch Bahrmann[2]) glaubte bei Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin in ätherischer Lösung zu einfachen Additionsprodukten gelangt zu sein und auf diese

---

[1]) Elbs, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1881.

[2]) Journ. f. pract. Chemie. N. F. 27, p. 295.

Weise das Amarinacetylchlorid und Amarinbenzoylchlorid erhalten zu haben, welche sich beim Behandeln mit Alkohol so zerlegen, dass zwei Moleküle dieser Verbindungen in ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid zerfallen.

Claus und Elbs[1]) widersprachen bald dieser Ansicht Bahrmann's, indem sie darauf hinwiesen, dass überhaupt kein Amarinacetylchlorid in der Reactionsmasse vorhanden war, sondern dass die Säurechloride sich bei der directen Einwirkung auf Amarin wie die Halogenalkyle verhielten, indem sich sofort an das gebildete Monosubstitutionsprodukt ein Molekül des Säurechlorids addirt.

Nachdem es Claus und Kohlstock[2]) gelungen war, entsprechend der Schlussfolgerung, die aus der Existenz des Nitrosoamarins gezogen werden muss, das Amarinsilber, also ein Amarin, in dem ein Wasserstoff der Imidgruppe durch Silber vertreten ist, nach einer bequemen Methode darzustellen, war auch der Weg angedeutet, um zu monosubstituirten Amarinen zu gelangen. Diesen indirecten Weg schlugen Claus und Kohlstock ein, und sie erhielten durch Einwirkung von einem Molekül Amarinsilber und Benzylbromid die erste monosubstituirte Base, das Benzylamarin.

Nun war nicht mehr zu zweifeln, dass auch andere Halogenalkyle und Verbindungen der Halogene mit Säureradicalen wie Jodmethyl, Jodäthyl, Acetylchlorid und Benzoylchlorid dieselbe Umsetzung geben.

---

[1]) Berl. Ber. 1883, p. 1272.

[2]) Berl. Ber. XVIII, p. 1850.

Scherbel[1]) setzte diese Untersuchungen fort und giebt an, das Methyl- und Aethylamarin erhalten zu haben, jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute. Durch Ueberführungen in die bekannten Verbindungen Methylamarinmethyljodid und Aethylamarinäthyljodid hat er den Beweis erbracht, dass sich die monosubstituirten Basen bei dieser Einwirkung und bei Zimmertemperatur gebildet hatten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus setzte ich die Untersuchungen Scherbel's fort. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dass Säurechloride leicht mit Amarinsilber reagiren und mit Säureradicalen substituirte Amarine liefern; es gelang mir jedoch nicht, die Umstände und Versuchsbedingungen zu finden, bei welchen sich monosubstituirte Amarine mit einem Alkoholrest bilden. Die von Scherbel in geringer Menge erhaltenen Basen Methyl- und Aethylamarin konnte ich nicht isoliren.

---

[1]) Scherbel, Inaug.-Dissert., Freiburg i.B. 1885; und Berl. Ber. XVIII, p. 3077.

Amarinsilber.

Das zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen angewandte Amarinsilber wurde mit geringen Abänderungen nach der von Claus und Kohlstock angegebenen Methode dargestellt. Es wurde nur aus Aether umkrystallisirtes lophinfreies Amarin angewandt. Zu der kalten alkoholischen Amarinlösung wurde unter kräftigem Schütteln weniger als die berechnete Menge des Silberoxyds in ammoniakalischer Lösung zugesetzt. Die Fällung wird am besten unter Abschluss von Licht in einem Standgefäss vorgenommen. Das Amarinsilber fällt auf diese Weise bereitet als ein weisses Pulver aus und setzt sich so schnell zu Boden, dass die darüber stehende Lösung mittelst eines Hebers abgezogen werden kann. Das Amarinsilber wird darauf mit einer zweiten Quantität Alkohol umgeschüttelt, abermals absitzen gelassen und der abgezogene Alkohol mit der ersten Portion vereinigt. Die Paste von Amarinsilber wird auf dem Saugfilter von anhängender Flüssigkeit befreit und auf Thonplatten getrocknet. Die getrocknete Masse wird fein zerrieben und mit Benzol ausgezogen: Benzol löst das noch darin befindliche Amarin sehr leicht.

Bei Anwendung dieser Abänderung erspart man das

zeitraubende Auswaschen mit Alkohol, von dem grosse Quantitäten erforderlich sind, um alles Amarin in Lösung zu bekommen.

Die ammoniakalischen, alkoholischen Flüssigkeiten werden am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen ist; der grösste Theil des Alkohols wird abdestillirt, es krystallirt dann das in Ueberschuss angewandte Amarin aus.

Die Analysen ergaben:

Gefunden:	Berechnet:
Ag: 26,58 % u. 26,22 %.	Ag: 26,6 %.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarinsilber.

Der erste Versuch wurde in analoger Weise, wie ihn Scherbel in seiner Dissertation beschrieben hat, ausgeführt.

In einer gut zu verschliessenden Glasröhre wurde Amarinsilber in Ueberschuss in Benzol suspendirt und die berechnete Menge Jodmethyl zugesetzt. Eine Erwärmung der Röhre konnte nicht wahrgenommen werden. Die Röhren wurden unter täglichem wiederholten Schütteln acht Tage lang bei Zimmertemperatur an einem vor Licht geschützten Orte stehen gelassen. Das Benzol hatte nach dieser Zeit eine gelbe Farbe an-

genommen; es wurde abfiltrirt und der Rückstand mit Benzol ausgewaschen, bis dasselbe farblos ablief. Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb eine harzartige, gelbe Masse, die jodhaltig war und sich in Alkohol löste. Aus dem angewandten Lösungsmittel schied sich wieder der harzartige Körper ab und widerstand auch andern Reinigungsversuchen.

Die Base, die Scherbel schon bei einer dreitägigen Einwirkung erhielt, konnte ich nicht isoliren. Da dieser erste Versuch nur mit 10 gr. Amarin ausgeführt wurde, konnte angenommen werden, dass der in reichlicher Menge gebildete harzartige Körper die Krystallisation der Base verhindert haben und der Isolirung hinderlich gewesen sein möchte.

Der zweite Versuch wurde daher mit 50 gr. Amarinsilber ausgeführt und zwar wieder so, dass dasselbe im Ueberschuss angewandt war. Die Reaction wurde in gut verschlossenen Sodawasserflaschen vorgenommen und diese drei Monate lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Benzollösungen färbten sich stark dunkelgelb und hinterliessen beim Eindunsten wieder harzartige Massen, die sich in Alkohol lösten und abermals als ein honigweicher Körper erhalten wurden.

Um einen Anhaltspunkt zu haben, ob eine Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen ist, wurde der Rückstand zuerst mit Alkohol ausgezogen und dann mit Ammoniak behandelt; es ging, da Jodsilber in Ammoniak sehr schwer löslich ist, nur wenig in Lösung; doch konnte durch die Trübung beim Versetzen mit Salpetersäure die Bildung desselben constatirt werden.

Der alkoholische Auszug schied beim Eindunsten ein weisses Pulver ab, das sich violett färbte, Silber und Halogen enthielt und das von Scherbel gefundene Amarinsilberadditionsprodukt war.

Der dritte Versuch wurde am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur ausgeführt. Die Benzollösung gab abermals den harzartigen Körper; der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen; aus diesem schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 245° C. hatten. Die Verbindung ist also Methylamarinmethyljodid.

Ganz gleich verlief die Reaction mit Aethyljodid: Das erhaltene Aethylamarinäthyljodid zeigte den Schmelzpunkt 267° C.

Die Ausbeute an diesen Additionsprodukten war gering.

Ein vierter Versuch wurde im zugeschmolzenen Rohr bei 90—100° C. während 6 Stunden vorgenommen. Wie zu erwarten, verlief die Reaction analog dem dritten Versuch, nur war die Ausbeute an dem Additionsprodukt eine bessere.

Durch diese letzteren Versuche ist wohl unzweifelhaft festgestellt, dass bei erhöhter Temperatur sofort schon eine Addition an das gebildete Monosubstitutionsprodukt stattfindet.

Benzylchlorid wirkt bei Zimmertemperatur auf Amarinsilber, das in Benzol suspendirt erhalten wird, wenig ein; es bildete sich erst nach dreimonatlichem Stehen der Mischung etwas Benzylamarin. Wird die Reaction auf

dem Wasserbad ausgeführt, so ist die Ausbeute an der von Claus und Kohlstock beschriebenen Base eine recht zufriedenstellende.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarinsilber.

Wie schon erwähnt, hat Bahrmann eine Arbeit über Amarin veröffentlicht, die über Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin berichtet. Er glaubte durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin in absolut ätherischer Lösung ein einfaches Additionsprodukt erhalten zu haben: das Amarinacetylchlorid; und ein analoges, das Amarinbenzoylchlorid, aus Amarin und Benzoylchlorid. Beim Behandeln mit Alkohol sollten sich diese Verbindungen der Art zerlegen, dass z. B. aus zwei Molekülen Amarinacetylchlorid ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid entsteht. Diese Behauptung, die im Gegensatze mit den bis jetzt bekannten Reactionen steht, wurde bald von Claus als auf irriger Annahme beruhend hingestellt und die Einwendung gemacht, dass sich in der Reactionsmasse überhaupt gar kein Amarinacetylchlorid gebildet hatte, sondern dass sowohl Addition, wie Substitution stattgefunden hatte, wie bei der Einwirkung der Halogenalkyle.

Die Resultate der folgenden Versuche über Einwirkung von Amarinsilber auf Säurechloride lassen sich dahin zusammenfassen, dass bei gewöhnlicher Temperatur eine einfache Substitution, bei erhöhter Temperatur sowohl Substitution als Addition stattfindet.

Acetylamarin.

In einem Glasrohr wird Amarinsilber mit wasserfreiem Benzol versetzt und dazu weniger als die berechnete Menge Acetylchlorid gegeben. Es ist vortheilhaft, einen bedeutenden Ueberschuss von Amarinsilber zu nehmen, um eine Addition des Säurechlorids an die substituirte Base zu verhindern. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Eingiessen des Acetylchlorids bedeutend, was man durch Einstellen der Röhre in kaltes Wasser zu verhindern sucht. Eine gute Ausbeute an Acetylamarin hängt davon ab, dass der Röhreninhalt recht kräftig geschüttelt wird. Während ich bei meinen ersten Versuchen zur Darstellung der Base nur geringe Mengen erhielt, stieg die Ausbeute bis zu 40%, als ich die Röhren gut verkorkt an die Speichen des Schwungrades einer Dampfmaschine befestigte und so eine äusserst kräftige Schüttelung erzielte. Diese Schüttelungsmethode wandte ich wiederholt an und erreichte in kurzer Zeit dieselbe Wirkung, wie beim monatelangen Stehen der in Reaction zu bringenden Körper.

Nach eintägigem Schütteln ist die Reaction beendet. Die Benzollösung wird abfiltrirt und der Röhreninhalt so lange mit Benzol ausgewaschen, als dasselbe gefärbt abläuft. Die Benzollösung hinterlässt beim Eindunsten eine schwarze, pechartige Masse. Dieselbe wurde getrocknet und pulverisirt. Das dabei erhaltene graue Pulver wird mit alkohol- und wasserfreiem Aether übergossen. Da der Aether das Acetylamarin ziemlich schwer löst, die anhaftende Schmiere aber leicht in Aether löslich ist, so ist die Entfernung letzterer dadurch ermöglicht.

Der Rückstand wird wiederholt mit Aether am Rückflusskühler oder mittelst eines Extractionsapparats ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers setzt sich das Acetylamarin in farblosen, das Licht stark brechenden Krystallen ab, die nach der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Stuhlmann auszuführen die Freundlichkeit hatte, dem monoklinen System angehören.

Die Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,1845 gr. angewandte Subtanz lieferten:
0,5485 gr. CO_2, entsprechend 81,02 % C und
0,0984 gr. H_2O, entsprechend 5,91 % H.

II. 0,2987 gr. lieferten:
0,8900 gr. CO_2, entsprechend 81,26 % C und
0,1680 gr. H_2O, entsprechend 6,25 % H.

Berechnet für die Formel:

$C_{21} H_{17} N_2 (CH_3 CO)$:

81,17 % C und 5,88 % H.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Aceton, schwerer in Aether und Petroläther. Aus Aceton erhält man sehr schön ausgebildete Krystalle. Der Schmelzpunkt ist 153° C. (uncorr.).

Während das von Claus und Scherbel dargestellte Benzoylamarin mit Säuren Salze bildet, blieben die Versuche zur Darstellung von Salzen dieser Base erfolglos. Durch den Eintritt des Acetylrestes sind die basischen Eigenschaften des Amarins so gut wie vollkommen aufgehoben.

Organische sowie unorganische Säuren bewirken eine Zersetzung der Base. Diese Zersetzung bewirkt auch schon Kochen mit Alkohol: Alkohol löst die Base auf: die Lösung trübt sich aber bald und es scheiden sich weisse Flocken aus, die aus feinen Nädelchen zusammengesetzt sind.

Beschleunigt wird die Zersetzung durch Hinzufügen von verdünnten Säuren und Kochen am Rückflusskühler.

Der neu gebildete Körper wird vom Alkohol abfiltrirt, mit Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, ausgewaschen und getrocknet.

Die Base ist in Benzol, Aether, Aceton, Petroläther unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Bei 320° C. (uncorr.) schmilzt sie und sublimirt bei dieser Temperatur.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1909 gr. Substanz lieferten:

0,5486 gr. CO_2 = 78,37 % C und

0,1000 gr. H_2O = 5,82 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel von Diacetylamarin:

$$C_{21}\,H_{16}\,N_2\,(CH_3\,CO)_2,$$

für welche sich berechnet:

78,53 % C und 5,75 % H.

Die erhaltene Base ist also Diacetylamarin und identisch mit der Base, die durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Acetylamarinacetylchlorid hervorgeht, wie bei der Beschreibung dieses Additionsproduktes gezeigt wird. Die Bildung des Diacetylamarins aus dem Monosubstitutionsproduct konnte nur nach folgender Gleichung vor sich gehen, indem 2 Mol. Monoacetylamarin sich spalten zu 1 Mol. Amarin und 1 Mol. Diacetylamarin:

$$2\,C_{21}\,H_{17}\,N_2\,(CH_3\,CO) = C_{21}\,H_{16}\,N_2\,(CH_3\,CO)_2 + C_{21}\,H_{18}\,N_2.$$

Wird Acetylamarin in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure unter Kochen zersetzt und die ganze Reactionsmasse zur Trockene eingedampft, und dann, um das in Alkohol schwerlösliche Diacetylamarin vollständig abzuscheiden, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, so scheiden sich beim Erkalten die charakteristischen Krystalle des salzsauren Amarins aus, die bei 307° C. schmelzen.

Platindoppelsalz des Acetylamarins.

$$[C_{21}\,H_{17}\,N_2\,(CH_3\,CO).\,HCl]_2\,PtCl_4.$$

Das Platindoppelsalz des Acetylamarins wird am besten auf folgende Weise dargestellt:

Acetylamarin wird in Aether gelöst und zu dieser Lösung eine Platinchloridlösung getropft, die erhalten wird durch Lösen von Platinchlorid in nur einigen Tropfen Alkohol und Versetzen mit Aether. Es fällt sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich beim Schütteln rasch zu Boden setzt, sich allmälig gelb färbt und krystallinisch wird. Man setzt so lange Platinchloridlösung zu, als noch eine Trübung eintritt.

Das Platindoppelsalz ist ein hellgelbes Pulver, das in Aether unlöslich ist, aber in Alkohol sich unter Zersetzung löst. Eine im Exsiccator getrocknete Probe ergab bei 110° C. getrocknet keinen Gewichtsverlust.

Die Platinbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,4693 gr.

Gefunden: 0,0811 gr. = 17,28 % Pt.

Berechnet für die Formel:

$[C_{21}\,H_{17}\,N_2\,(CH_3\,CO).\,H\,Cl]_2\,Pt\,Cl_4$

17,71 % Pt.

Der Schmelzpunkt ist 170° C. (uncorr.)

Propionylamarin:

$C_{21}\,H_{17}\,N_2\,(C_3\,H_5O)$.

Diese Base wurde auf gleiche Weise wie die vorher beschriebene dargestellt. Das Propionylamarin krystallisirt aus Aether beim langsamen Verdunsten in langen biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C. (uncorr.).

Dieselben sind löslich in Benzol, Aether und Alkohol; beim Kochen mit Alkohol erleiden sie gleichfalls Zersetzung.

Die Verbrennung ergab:

Angewandte Substanz 0,2873 gr. gaben:

0,8543 gr. CO_2 = 81,09 % C und

0,1601 gr. H_2O = 6,19 % H.

Berechnet für:

$C_{21} H_{17} N_2 (C_3 H_5 CO)$

81,35 % C und 6,21 % H.

Butirylamarin:

$C_{21} H_{17} N_2 (C_4 H_7 O)$.

Butirylamarin krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die ein der vorhergehenden Base gleiches Lösungsvermögen zeigen.

Der Schmelzpunkt ist 172° C.

0,1442 gr. Substanz gaben:

0,4291 gr. CO_2 = 81,15 gr. C = 6,33 % C

Berechnet für $C_{21} H_{17} N_2 (C_4 H_7 O)$:

81,52 % C und 6,52 % H.

Die ätherischen Lösungen des Propionylamarins und des Butirylamarins geben mit Platinchloridlösung hellgelbe Platindoppelsalze, die jedoch keiner weiteren Untersuchung unterzogen wurden.

Pikrylamarin:

$$C_{21}\,H_{17}\,N_2\,.\,C_6H_2\,(NO_2)_3.$$

In dem Radikal Pikryl tritt recht deutlich der acidificirende Einfluss der Nitrogruppen hervor: Die Verbindungen desselben zeigen Reactionen, welche denen der Acetylverbindungen entsprechen. Gleichwie Acetylchlorid mit Kali und Ammoniak reagirt, reagirt auch das Pikrylchlorid. Es war daher der Eintritt des Radikals „Pikryl“ in das Amarinmolekül bei der Umsetzung des Amarinsilbers mit Pikrylchlorid zu erwarten.

In einem Kolben wurde die berechnete Menge Pikrylchlorid in Aether gelöst, ein bedeutender Ueberschuss von Amarinsilber zugegeben und sodann das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt. Nach einem dreitägigen Erwärmen unter Bewegung der Flüssigkeit ist die Reaction vollendet: An der Kolbenwandung haben sich nach dem Erkalten Krystallkrusten der neuen Base abgeschieden, zum Theil bleibt dieselbe in Aether gelöst. Der Aether wird abfiltrirt und gibt beim Eindunsten tafelförmige Krystalle, die durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Der Kolbeninhalt wird mit Alkohol erwärmt und die Lösung vom Chlorsilber und vom

unveränderten Amarinsilber abfiltrirt. Die alkoholische Lösung liefert dieselben Krystalle, wie die ätherische Lösung.

Die im Exsiccator getrockneten Krystalle geben beim Erhitzen auf 110° C. im Trockenschrank keinen Gewichtsverlust.

Eine Analyse derselben ergab.

0,2193 gr. Substanz gaben:

0,5087 gr. CO_2 = 63,24% C und

0,0731 gr. H_2O = 3,70% H.

Berechnet nach der Formel:

$C_{21} H_{17} N_2 [C_6 H_2 (NO_2)_3]$:

63,65% C und 3,73% H.

Das Pikrylamarin krystallisirt in gelben Blättchen, die den Schmelzpunkt 146° C. haben. Es ist löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Die basischen Eigenschaften des Amarins sind durch den Eintritt des Pikrinsäurerestes so abgeschwächt, dass die substituirte Base nicht mehr im Stande ist, Salze zu bilden. Löst man Pikrylamarin in Alkohol und versetzt mit Salzsäure, so scheiden sich beim Eindampfen Krystalle ab, die den Schmelzpunkt des unveränderten Pikrylamarins haben und chlorfrei sind.

Platindoppelsalz des Pikrylamarins:

$$\left[C_{21} H_{17} N_2 [C_6 H_2 (NO_2)_3] H Cl\right]_2 PtCl_4.$$

Versetzt man die alkoholische Lösung von Pikrylamarin mit einigen Tropfen Salzsäure und einer alkoho-

lischen Lösung von Platinchlorid, so entsteht ein gelber voluminöser Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Alkohol auflöst. Die Unlöslichkeit des Niederschlags in Aether ermöglicht es, das Platindoppelsalz nach folgender Methode rein darzustellen:

Das Pikrylamarin wird in Aether gelöst und zu dieser Lösung Platinchlorid, das durch einige Tropfen Alkohol und Aether in Lösung gebracht ist, zugetropft. Das Platindoppelsalz setzt sich nach wiederholtem Schütteln als gelblich-weisser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen ein schwach gelbliches Pulver darstellt. Bei 218° C. fängt es an sich zu zersetzen und bei 240° C. scheint es vollkommen geschmolzen zu sein.

Eine im Exsiccator getrocknete Probe ergab einen Platingehalt von 13,57 % Pt.

0,2482 gr. Substanz gaben:

0,0337 gr. Pt = 13,57 % Pt.

Berechnet für:

$[C_{21}H_{17}N_2C_6H_2(NO_2)_3HCl]_2PtCl_4$:

13,59 % Pt.

Pikrinsaures Amarin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Amarin mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, so schiessen sehr bald lange Nadeln von gelber Farbe an. Dieselben haben den Schmelzpunkt 265° C. (uncorr.). Sie sind

in heissem Alkohol löslich und scheiden sich beim Erkalten als sternförmig gruppirte Nadeln wieder ab.

Eine Analyse derselben wurde nicht ausgeführt, da ich diesen Körper nur nebenbei erhielt und derselbe weiter kein Interesse bietet.

Additionsderivate des Acetylamarins.

Acetylamarinacetylchlorid.

$C_{21} H_{17} N_2 . CH_3CO . CH_3COCl.$

Löst man Acetylamarin in wasserfreiem Benzol und versetzt mit der berechneten Menge Acetylchlorid, so scheidet sich nach einem zweitägigen Erhitzen im Dampfbade an den Rohrwandungen ein weisser, krystallinischer Körper ab. Derselbe wurde mit absolutem Aether ausgewaschen und stellt dann ein weisses Pulver dar, das äusserst leicht zersetzlich ist. Schon an der Luft spaltet diese Verbindung Salzsäure ab.

Eine Chlorbestimmung ergab auch aus diesem Grunde ein zu niedriges Resultat:

0,4001 gr. Substanz ergaben:

0,1226 gr. AgCl = 0,03029 gr. Cl = 7,58 % Cl.

Berechnet für:

$C_{21} H_{17} N_2 . CH_3 CO . CH_3 CO Cl$:

8,48 % Cl.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, jedoch so, dass dabei eine Zersetzung der Art eintritt, dass sich aus einem Molekül derselben ein Molekül Salzsäure abspaltet und eine neue Verbindung, das Diacetylamarin, entsteht. Kocht man eine alkoholische Lösung des Acetylamarinacetylchlorids längere Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich das unlösliche Diacetylamarin aus und dieses erweist sich identisch mit der Verbindung, die bei der Zersetzung des Acetylamarins mit Alkohol erhalten wurde.

Das Additionsprodukt: Acetylamarinacetylchlorid, wird auch erhalten, wenn man Acetylamarin in absolutem Aether löst und dieser Lösung die berechnete Menge Acetylchlorid in Aether zutropft. Es fällt als weisses Pulver aus.

Bei 65° C. fängt die Verbindung an sich aufzublähen und scheint bei dieser Temperatur alle Salzsäure abzuspalten; erhitzt man weiter, so tritt eine vollständige Schmelzung bei 320° C., dem Schmelzpunkt des Diacetylamarins, ein.

Acetylamarinbenzoylchlorid:

$C_{21} H_{17} N_2 . CH_3 CO . C_6 H_5 CO Cl$.

Dieses Additionsprodukt wird auf dieselbe Weise wie das vorhergehende erhalten. Es scheiden sich nach dem nöthigen Erhitzen der Ingredientien an den Röhrenwan-

dungen feine, weisse, sternförmig gruppirte Nädelchen aus. Dieselben wurden auf einem vorher getrockneten Filter mit Benzol und wasserfreiem Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,4616 gr. Substanz lieferten:

0,1250 gr. $AgCl$ = 0,0309 gr. Cl = 6,69 % Cl.

Berechnet nach der Formel:

$C_{21} H_{17} N_2 . CH_3 CO . C_6 H_5 CO Cl$: 7,38 % Cl.

Das Additionsprodukt schmilzt, indem es sich zersetzt, bei 307° C. (uncorr.). Es ist schwerlöslich in Benzol, Chloroform und Aether. In Alkohol löst es sich unter Zersetzung: dabei scheidet sich ein weisser Körper aus, der halogenfrei ist und dessen Schmelzpunkt bei 335° C. liegt.

Dieser Körper wurde über conc. Schwefelsäure getrocknet; er erlitt beim Erhitzen auf 110° C. keinen Gewichtsverlust. Eine Verbrennung des so getrockneten Körpers ergab:

0,2254 gr. lieferten:

0,6673 gr. CO_2 = 80,74 % C und
0,1132 gr. H_2O = 5,58 % H.

Berechnet für:

$C_{21} H_{16} N_2 . CH_3 CO C_6 H_5 CO$ = 81,08 % C und 5,63 % H.

Dieses Zersetzungsprodukt ist also Acetylbenzoylamarin.

Nachdem Claus und Scherbel[1]) schon durch die Existenz der von ihnen dargestellten zwei Isomeren, des Benzylamarinbenzoylchlorids und des Benzoylamarinbenzylchlorids, die beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zwei isomere disubstituirte Basen lieferten, den Beweis für die verschiedenen Functionen der zwei Stickstoffatome im Amarinmolekül erbracht hatten und dadurch neue Anhaltspunkte für die Bestätigung der heute angenommenen Strukturformel gegeben hatten, war es von Interesse, die beiden isomeren Verbindungen, das Acetylamarinbenzoylchlorid und das Benzoylamarinacetylchlorid darzustellen und deren Eigenschaften zu vergleichen. Auch die von mir dargestellten Isomeren liefern einen weiteren Beleg für die Richtigkeit dieser Strukturformel.

Benzoylamarinacetylchlorid:

$C_{21} H_{17} N_2 . C_6 H_5 CO . CH_3 COCl.$

Dieses Additionsprodukt wurde auf demselben Wege erhalten, wie das mit ihm isomere Acetylamarinbenzoylchlorid. Es krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln. Beim Stehen einer ätherischen Lösung von Benzoylamarin, das nach Scherbel's Angaben dargestellt wurde, mit der molekularen Menge Acetylchlorid erhielt ich nur einmal Krystalle, die spiegelnde Flächen zeigten und

[1]) Scherbel, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885.

deren krystallographische Untersuchung Herr Stuhlmann vorzunehmen gedenkt.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,3956 gr. angewandte Substanz lieferten:

0,1054 gr. AgCl = 6,61 % Cl.

Berechnet: 7,38 % Cl.

Diese Verbindung ist ebenfalls leicht zersetzlich. Beim Erhitzen gibt sie Salzsäure und bläht sich auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 159° C. (uncorr.) Das Benzoylamarinacetylchlorid ist löslich in Alkohol. Die Lösung scheidet nach einiger Zeit einen halogenfreien weissen Körper ab, derselbe ist das Benzoylacetylamarin. Diese disubstituirte Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 365° C. (uncorr.).

Eine Verbrennung dieser Verbindung ergab:

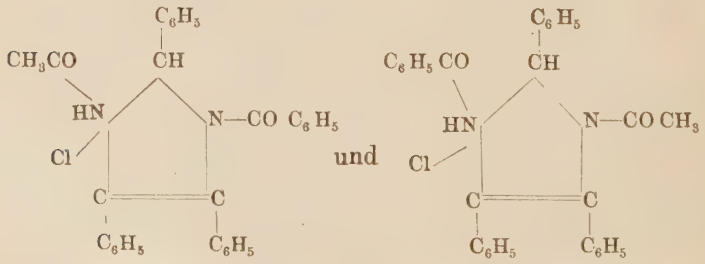
0,3143 gr. Substanz lieferten:

0,9293 gr. CO_2 = 80,66 % C und

0,1610 gr. H_2O = 5,70 % H.

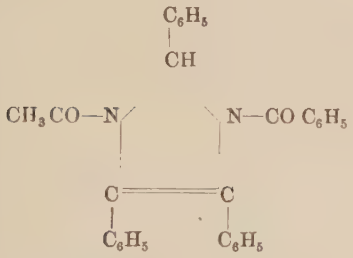
Berechnet: 81,08 % C und 5,63 % H.

Nach der von Japp aufgestellten Strukturformel müssten den Additionsprodukten folgende Schemata zukommen:

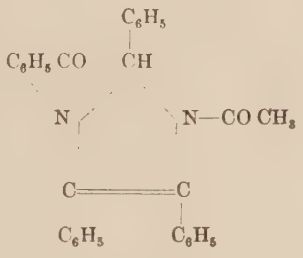


a) Benzoylamarinacetylchlorid. b) Acetylamarinbenzoylchlorid.

Diese beiden Verbindungen liefern zwei isomere Körper bei der Abspaltung von Salzsäure. Nach der von Japp aufgestellten Formel mussten jedoch, wie aus der Vergleichung der zwei Schemata leicht zu ersehen ist, zwei identische Körper resultiren:

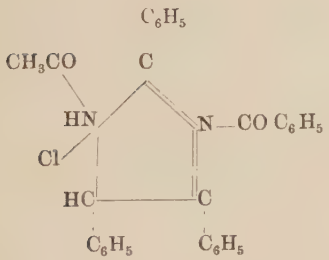


a) Benzoylacetylamarin.

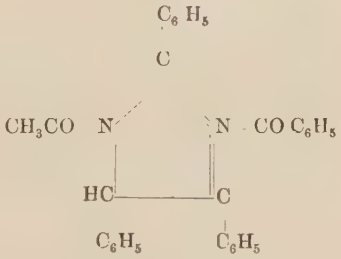


b) Acetylbenzoylamarin.

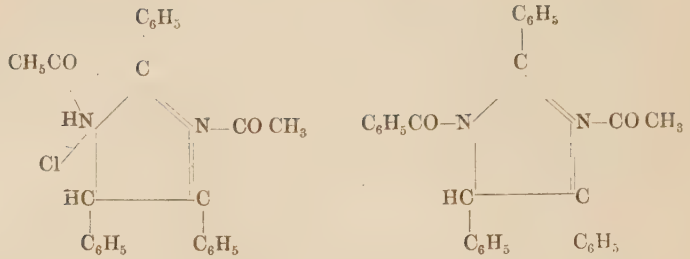
Mittelst der von Claus aufgestellten Strukturformel lässt sich die Isomerie der beiden Körper leicht vollständig beweisen:



Benzoylamarinacetylchlorid giebt



Benzoylacetylamarin.



Acetylamarinbenzoylchlorid giebt Acetylbenzoylamarin.

Versuche zur Darstellung halogenisirter Derivate des Amarins.

In der reichhaltigen Literatur, die über die Derivate des Amarins vorhanden ist, findet sich keine Angabe über Einwirkung von Halogene auf Amarin. Fischer und Troschke[1]) haben Brom auf die um zwei Wasserstoffe ärmere Base, das Lophin, einwirken lassen und erhielten einen äusserst unbeständigen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur den grössten Theil des Broms verliert und sich in warmen Alkohol unter Zersetzung löst. Sie sprechen den Körper als ein Lophinbromhydrat mit 6 Atomen an: $C_{21}H_{16}N_2Br_6HBr$.

[1]) Berl. Ber. XIII, p. 710.

Einwirkung von Brom, Jod und Chlor auf Amarin.

Durch eine Lösung von Amarin in Chloroform wurden Bromdämpfe gesaugt. Erst nach einiger Zeit färbt sich die Chloroformlösung, und es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Chloroform ausgewaschen, bis die Lösung farblos ablief. Der Schmelzpunkt (285° C.) wies auf bromwasserstoffsaures Amarin hin und eine Brombestimmung, die mit dem bei 110° C. getrockneten Körper ausgeführt wurde, bestätigte diese Annahme.

0,2765 gr. des Körpers gaben:

0,1352 gr. AgBr = 20,80 % Br.

Berechnet für:

$C_{21}H_{18}N_2HBr$ = 21,10 % Br.

Das Filtrat wurde eingedampft; es hinterblieb eine harzartige, bromhaltige Masse, aus der kein einheitlicher Körper zu isoliren war. Um über den Verlauf der Reaction Aufklärung zu erhalten, wurde dieselbe quantitativ verfolgt.

5 gr. reines Amarin wurden in absolutem Aether gelöst, das Brom, welches in Aether gelöst war, wurde zugetropft, bis eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit eintrat. Jeder Tropfen der Bromlösung bringt eine Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Amarin hervor, das abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde. Das

Gewicht desselben betrug 4,31 gr. und es wurden 1,82 gr. Br. zu dessen Ausscheidung verbraucht.

Verlauft die Reaction nach folgender Gleichung:

$$3\ C_{21}H_{18}N_2 + 4\ Br = 2\ C_{21}H_{18}N_2HBr + C_{21}H_{16}N_2Br_2$$

so sind für die Umsetzung der 5 gr. Amarin erforderlich 1,78 gr. Brom und es müssen entstehen 4,23 gr. bromwasserstoffsaures Amarin.

Die vom bromwasserstoffsauren Amarin abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedunstet; es schieden sich feine Nädelchen ab, die sich in Alkohol beim Kochen lösten und sich in der Kälte wieder absetzten. Der Alkohol wurde eingedunstet und derselbe hinterliess einen harzartigen, bromhaltigen Körper. Die in Alkohol schwer löslichen Nädelchen waren bromfrei und hatten den Schmelzpunkt 275° C. Diese Eigenschaften wiesen auf Lophin hin.

Eine Analyse der aus Alkohol krystallisirten Nadeln ergab:

0,2111 gr. Substanz lieferten:

0,6610 gr. CO_2 = 85,39% C und

0,1040 gr. H_2O = 5,47% H.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$:

85,14% C und 5,40% H.

Das Lophin hatte sich durch Zersetzung aus dem Bromadditionsprodukt gebildet:

$$C_{21}H_{16}N_2Br_2 = C_{21}H_{16}N_2 + Br_2.$$

Bei Einwirkung von Jod auf Amarin in ätherischer Lösung erhielt ich jodwasserstoffsaures Amarin und aus dem Filtrat Lophin neben einem jodhaltigen, harzartigen Körper.

Sehr schön ausgebildete Krystalle von jodwasserstoffsaurem Amarin schieden sich aus der Lösung aus, wenn die ätherische Jodlösung nach und nach zugesetzt wurde. Die spiegelnden Flächen werden sehr bald matt, so dass eine Messung derselben schwer auszuführen ist.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Amarin einen getrockneten Chlorstrom, so bringt die erste eintretende Blase sogleich eine Ausscheidung des in Aether unlöslichen salzsauren Amarins hervor.

Das chlorhaltige Filtrat gibt beim Eindunsten eine Menge von Salzsäure ab. Es hinterblieb eine schmierige Masse, die chlorhaltig war. Dieselbe löste sich in kochendem Alkohol und schied beim Erkalten Krystalle von Lophin ab.

Es scheint sich ein Additionsprodukt gebildet zu haben, das sehr unbeständig ist. Wurde die ätherische Lösung mit alkoholischer Aetzkalilösung verseift, so schied sich Lophin aus und der wässerige Auszug gab sehr starke Chlorreaction.

Amarinsulfonsäure.

Amarin löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht zuerst als schwefelsaures Salz, bei höherer Temperatur und bei Zusatz von rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Um dieselbe zu erhalten, wird die schwefelsaure Lösung von Amarin mit einigen Krystallen der krystallisirten Schwefelsäure versetzt und erwärmt, bis sich eine Probe der Lösung mit Wasser versetzt nicht mehr trübt und bis Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt keine freie Base abscheidet. Ist noch unverändertes schwefelsaures Salz vorhanden, so entsteht beim Verdünnen mit Wasser eine Ausscheidung desselben, da dieses im Wasser schwer löslich ist.

Die Lösung wird in Wasser gegossen und mit reinem Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und gekocht. In die kochende Flüssigkeit wird Kohlensäure eingeleitet, um das im Ueberschuss zugesetzte Barythydrat zu entfernen Der kohlensaure Baryt wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, die Flüssigkeit wird eingedampft, es scheiden sich bei der Concentration der Flüssigkeit und beim tagelangen Stehen über conc. Schwefelsäure keine Krystalle ab, so dass dieselbe zur Trockene gebracht werden muss.

Das Bariumsalz der Sulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Eine Bariumbestimmung des bei 110° C. getrockneten Körpers ergab:

0,9297 gr. angewandte Substanz lieferten:

0,2232 gr. $BaSO_4$ = 0,1371 gr. Ba = 14,74% Ba.

Berechnet für:

$(C_{21} H_{17} N_2 SO_3)_2 Ba$:

15,37% Ba.

Das amarinsulfonsaure Blei wurde erhalten durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit reinem kohlensaurem Blei unter lebhaftem Kochen der Flüssigkeit. Das neutral reagirende Filtrat wurde zur Trockene eingedampft. Das Bleisalz stellt ein gelblich weisses Pulver dar, das im Wasser sehr leicht löslich ist, in Alkohol unlöslich.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Körpers ergab:

0,6807 gr. angewandte Substanz lieferten:

0,2102 gr. $PbSO_4$ = 0,1436 gr. Pb = 21,09% Pb.

Berechnet für:

$(C_{21} H_{17} N_2 SO_3)_2 Pb$

21,54% Pb.

Amarinsulfonsäure:

$C_{21} H_{17} N_2 SO_3 H$.

Dieselbe wurde erhalten durch Zerlegung des in Wasser gelösten Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Sie ist ein weisses, lockeres Pulver, das im Wasser, besonders im heissen, sehr leicht löslich ist, im Alkohol sehr schwer. Der Schmelzpunkt liegt bei 272° C. (uncorr.).

Eine Schwefelbestimmung mit der bei 110° C. getrockneten Amarinsulfonsäure ausgeführt ergab:

0,2204 gr. Substanz lieferten:

0,1304 gr. $BaSO_4$ = 0,01790 gr. S =

8,12% S.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2SO_3H$:

8,46% S.

Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, zu ermitteln, ob die Sulfongruppe an einer der drei im Amarinmolekül vorhandenen Phenylgruppen, an Stelle eines Wasserstoffs oder an Stelle des Imidwasserstoffs getreten ist; im letzteren Falle würde dieselbe eigentlich nicht als Sulfonsäure betrachtet werden können.

Fischer und Troschke[1]) haben beim Erhitzen von 1 Theil Lophin mit 5 Theilen englischer Schwefelsäure bei 160—170° C. eine Sulfonsäure erhalten, die die Eigenschaft der aromatischen Sulfonsäuren im Allgemeinen zeigt, die sich jedoch in bemerkenswerther Weise durch die Beständigkeit gegen Salzsäure und ihre Unbeständigkeit gegen Reductionsmittel von denselben unterscheiden soll. Sie wird von conc. Salzsäure selbst bei längerem Erhitzen auf 200° C. nicht angegriffen, um so leichter wird sie in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt.

In dieser Richtung habe ich vorderhand noch keine Versuche mit der von mir dargestellten Amarinmonosulfonsäure ausgeführt.

---

[1]) Berl. Ber. XIII, p. 709.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Für die mir stets zu Theil gewordene freundliche Unterstützung erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Professor Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. Elbs meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Dezember 1886.

Max Löwy.